

بررسی حذف بی فنیل های پلی کلرینه با استفاده از نانولوله کربن تک جداره (۱۴، ۰)

عباس خدابخشی^{۱*}، علی کاظمی بابا حیدری^۲، سید اسماعیل موسوی^۳

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۲گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۳دانشجو، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۴/۴/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۳

چکیده:

زمینه و هدف: ظرفیت گرمایی بالا و واکنش پذیری ضعیف بی فنیل های پلی کلرینه باعث شده بقایای آن ها از چند دهه قبل در محیط حضور داشته و با تجمع در بافت جانوران موجب ایجاد جهش های ژنتیکی شده و مواجهه با آن ها روند ابتلا به بیماری های مزمن را سرعت بخشد. طی سالیان اخیر حذف آلاینده مذکور از اکوسیستم های طبیعی به یکی از دغدغه های زیست محیطی تبدیل شده است. هدف این مطالعه بررسی قابلیت نوع خاصی از نانولوله های کربنی جهت حذف و شناسایی یکی از گونه های خطرناک PCBs می باشد.

روش بررسی: تحقیق پیش رو با استفاده از مدل سازی به روش نانوتکنولوژی محاسباتی، امکان حذف این ترکیبات را مورد کنکاش قرار دهد. بدین منظور، این مطالعه نظری با استفاده از روش های نیمه تجربی و MNDO، جذب و تجزیه PCB-153 را در برهمکنش با دیواره نانولوله کربن تک جداره زیگزاگ (۱۴، ۰) طی دو فرآیند ۶ مرحله ای شبیه سازی و محاسبه نموده است. ۶ مرحله اول شامل تجزیه آلاینده به گونه حد واسط (۱۰۲و ۴- تری کلروبنزن) و ۶ مرحله دوم دربردارنده محاسبات مربوط به شکست حد واسط به محصولات نهایی (۱۰۲- دی کلروپروپان و ۱- کلروپروپان) می باشد.

یافته ها: طی دو برهمکنش مورد بررسی شده، انرژی کل، انرژی آزاد گیبس، انرژی بستگی و آنتالپی در حالت گذار کاهش قابل توجهی را نشان می دهند. علاوه بر این پارامترهای انرژی هسته ای و ممان دوقطبی در فازگذار نمایانگر افزایش معنی داری در مقادیر خود هستند. همچنین رسانایی نانولوله هنگام جذب و تجزیه آلاینده و حد واسط به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد.

نتیجه گیری: پارامترهای ترمودینامیک به دست آمده از برهمکنش مذکور حاکی از آن است که واکنش جذب شیمیایی PCB-153 و حذف آن با استفاده از نانولوله کربنی مورد بررسی به طور خودبخودی انجام پذیر است و این نانولوله زیگزاگ می تواند ابزار مناسبی جهت ردیابی و تجزیه ی آلاینده مذکور باشد.

واژه های کلیدی: نانولوله کربنی تک جداره، بی فنیل های پلی کلرینه، روش نیم تجربی، تئوری تابع چگالی.

مقدمه:

که بر اساس تعداد و جایگاه اتم های کلر دارای ۲۰۹ عضو می باشند. استخلاف های کلر بر حلقه های بی فنیل تعیین کننده میزان سمیت می باشند، به گونه ای که هر چه تعداد اتم های کلر بیشتر و جایگاه های پارا و متا بیشتر اشغال

بی فنیل های پلی کلرینه شده با حلقه های بی فنیل (Poly Chlorinated Biphenyls=PCBs) یک خانواده از ترکیبات سمی و خطرناک برای موجودات و محیط زیست به شمار می آیند. این ترکیبات دارای ۱ تا ۱۰ اتم کلر بوده

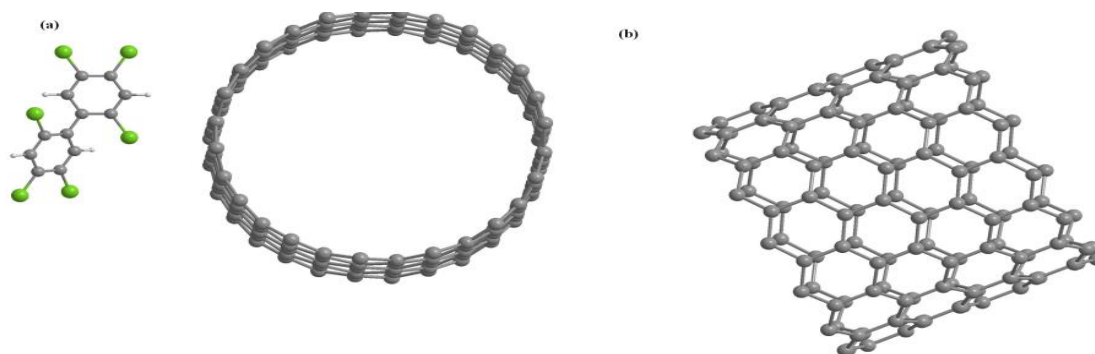
*نویسنده مسئول: شهرکرد- دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد- گروه مهندسی بهداشت محیط- تلفن: ۰۹۱۳۳۸۳۲۷۱۷

Email: khodabakhshi16@gmail.com

شده باشند، ترکیب خطرناک تر خواهد بود (۱). به دلیل ویژگی های منحصر به فردی چون ظرفیت حرارتی بالا، این ترکیبات به عنوان روان کننده های هیدرولیکی و کاهنده های حرارتی در صنایع مختلف به ویژه صنایع الکترونیک استفاده می شوند. لازم به ذکر است که PCBs آب گریز بوده و این خاصیت موجب تجمع بیولوژیکی آن ها در بدن موجودات زنده می گردد (۲،۳).

هر چند که با کشف خاصیت بیماری زایی PCBs تولید و مصرف آن ها از اواخر دهه ۸۰ میلادی در بسیاری از کشورها متوقف شد؛ اما به دلیل راهیابی این ترکیبات از کارخانجات تولیدکننده و صنایع مصرف کننده به محیط زیست و از طرف دیگر زیست تجزیه پذیری محدود، این مواد مقاوم همچنان در محیط زیست علی الخصوص در محیطی های آبی و خاک وجود داشته و تجمع شده اند (۳). بسته به نوع PCB، جذب بر روی ذرات معلق در اتمسفر، تجمع در رسوبات دریایی و خاک همچنین انتقال به آب های سطحی و سفره های زیرزمینی می تواند اشکال مختلف حضور و سرنوشت محتوم این ترکیبات زیان بار در محیط باشد (۴). تحقیقات سال های اخیر نشان می دهد که PCBs قادر به ایجاد سرطان زایی به ویژه در زنان می باشد. این ترکیبات در بافت های چربی تجمع یافته و در طی زنجیره غذایی به جانداران اکوسیستم های مختلف و جوامع متعدد از جمله جوامع انسانی وارد می شوند. این ترکیبات کلردار از طریق مکانیسم های مختلفی از جمله ایجاد استرس اکسیداتیو و تولید گونه های واکنش پذیر همچنین تغییر در بیان ژن ها منجر به ایجاد توده های سرطانی می گردند (۵،۶). علاوه بر سرطان زایی، آسیب های مغزی-عصبی از دیگر آثار زیان بار مواجهه با چنین ترکیباتی است. مطالعات نشان می دهد که مواجهه مزمن با این ترکیبات می تواند روند ابتلا به بیماری های نورودژنراتیوی چون

پارکینسون را تسریع نماید (۷،۸). نظر به آنچه گفته شد امروزه شناسایی و حذف این ترکیبات یکی از مسائل قابل توجه در علوم بهداشتی و زیست محیطی می باشد. نانوتکنولوژی به عنوان یک عرصه علمی جدید و البته کاربردی در علوم و رشته های مختلف مورد توجه قرار گرفته است. قابلیت تغییر در سطوح زیر اتمی این امکان را فراهم آورده است که با دست ورزی در اندازه های نانو موادی با ویژگی های دلخواه بسازیم (۹). به عبارتی ویژگی های مفید را ارتقا و تأثیرات مضر را کاهش دهیم. ساخت و توسعه نانولوله های کربنی طی دهه های اخیر زمینه های متنوعی از جمله کارکردهای زیست محیطی این ریزساختارهای را به منصف ظهور رسانده است (۱۰،۱۱). اخیراً تحقیقات مبسوطی در زمینه کاربرد نانولوله های کربنی تک دیوار (Single Walled Carbon Nanotubes= SWNTs) جهت استفاده به عنوان نانوحسگرهای زیست محیطی در شناسایی آلاینده های مختلف و البته جذب آن ها صورت پذیرفته است. مشخصات منحصر به فرد این نانوساختارها از جمله نسبت سطح به حجم بالا، واکنش پذیری محدود، انعطاف پذیری و پایداری حرارتی قابل توجه باعث شده است که این ترکیبات دارای پتانسیل های فراوانی در عرصه های زیست محیطی از جمله تقلیل و حذف محصولات سمی همچون فلزات سنگین، دیوکسین ها، و ۲-دی کلرو بنزن و دیگر ترکیبات فرار ارگانیک را داشته باشند (۱۲،۱۳). شایان ذکر است که پژوهش های اخیر نشان داده است که مدولاسیون رسانایی الکتریکی SWNTs ناشی از انتقال بار طی برهم کنش با آلاینده ها می تواند زمینه استفاده گسترده از این ترکیبات را به عنوان نانوحسگر های زیست محیطی فراهم کند (۱۴).

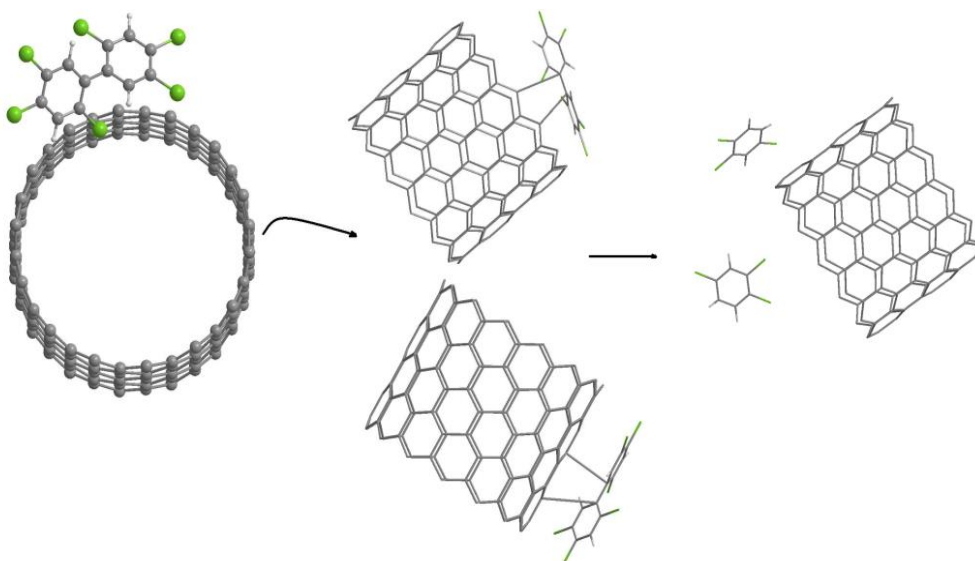


تصویر شماره ۱: مول گوی و فنر

(a) بی فنیل های پلی کلرینه (PCB-135); (b) نانولوله کربن تک جداره زیگزاگ (۰، ۱۴)

مختلف علوم، مهندسی و پزشکی به خود معطوف ساخته است (۱۵). در این مطالعه به بررسی تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی طی برهمکنش های PCBs و نانولوله کربنی تک جداره که در تصویر شماره ۱ ساختار آن ها به صورت گوی و فنر نمایش داده شده است، پرداخته و از طریق تحلیل داده های به دست آمده احتمالات جذب را طی این برهم کنش ها مورد تحلیل قرار می دهد.

با پیشرفت علوم کامپیوتر، مدل سازی تبدیل به یکی از زمینه های رو به گسترش در علوم مختلف گشته است. تقلیل هزینه ها، کاهش زمان و تکرار پذیری محاسبات از طریق مدل سازی، بهینه سازی شرایط انجام آزمایشات و پروژه ها را میسر ساخته است. همراه با مطالعات تجربی، انجام مطالعات تئوریک با استفاده از نرم افزارهای شیمی محاسباتی، نظر محققان زیادی را در رشته های



تصویر شماره ۲: مدل گوی و فنر برهمکنش مولکول PCB-153 و نانولوله کربن (۰، ۱۴)

روش بررسی:

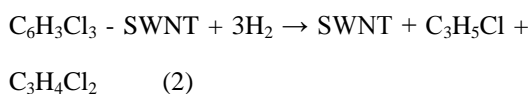
این پژوهش نظری یا استفاده از مدل سازی، برهمکنش های مولکول های نانولوله و آلاینده را مورد کنکاش قرار می دهد. از آنجایی که نقش ۲ و ۴ و ۵ و ۲ و ۴ و ۵- هگزاکلروپی فیل (PCB-153) به عنوان یکی از مهمترین انواع PCBs در روند سرطان زایی و نارسایی های سیستم عصبی مرکزی اثبات شده است (۱۶،۸). این مطالعه در نظر دارد امکان جذب و تجزیه این نوع خاص از PCBs را طی یک فرآیند مدل سازی رایانه ای مورد بررسی قرار دهد. بدین منظور برهمکنش های بین مولکول آلاینده و نانولوله کربن تک جداره (۱۴،۰) شبیه سازی شد. همان طور که در تصویر شماره ۲ مشاهده می شود، دو احتمال برای جذب آلاینده وجود دارد: ۱- جذب PCB-153 بر روی رأس SWNT و ۲- جذب PCB-153 بر دیواره ی SWNT. در این مطالعه جذب آلاینده بر روی دیواره جاذب مورد بررسی قرار گرفته است.

در ابتدا ساختار هندسی PCB-153 و نانولوله کربن (۱۴،۰) با برنامه گوسین تحت لینوکس با روش B3LYP بر پایه 6-31G بهینه و در مرحله بعد ساختار بهینه شده مولکول های برهمکنش کننده با فرمت jgf در کنار یکدیگر قرار داده شد. لازم به ذکر است که برای انجام کلیه مراحل شبیه سازی و انجام محاسبات مربوطه از یک سرور کامپیوتری مدل X9DRL3-F پردازنده ی ۲۴ هسته ای ساخت شرکت سوپرمایکرو استفاده شد.

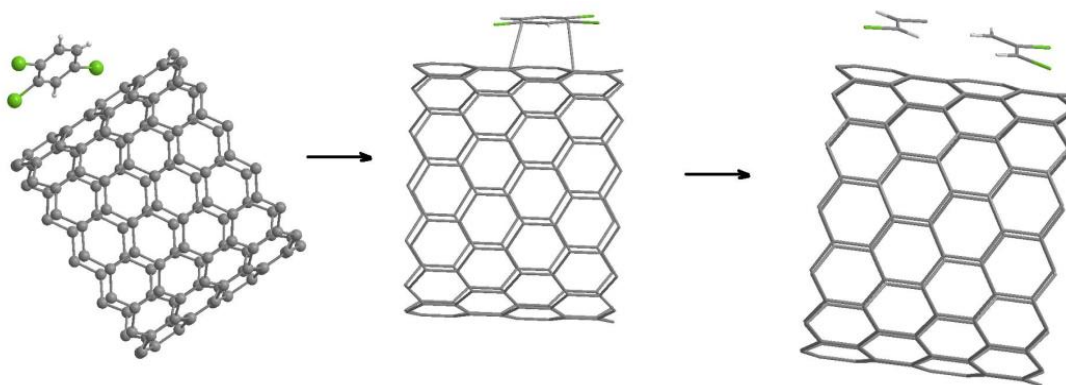
یک احتمال قابل قبول طی برهمکنش های مورد بررسی آن است که ابتدا مولکول PCB به دو مولکول ۱ و ۲ و ۴- تری کلروبنزن (حد واسط) مطابق

تصویر شماره ۲ تبدیل گردد. با گذشت زمان غلظت این ترکیب در اطراف نانولوله افزایش یافته و در ادامه این حد واسط ها به دو مولکول با خطر زیست محیطی به مراتب کمتری شکسته می شوند. از آنجایی که یک ترکیب آروماتیک (PCB) به دو محصول آلیفاتیک که قابلیت تجزیه زیستی قابل ملاحظه ای دارند، شکسته می شود؛ لذا محصولات مذکور خطر به مراتب کمتری را نسبت به مواد اولیه برای محیط زیست و بهداشت به همراه خواهند داشت (۱۸،۱۷).

تصویر شماره ۳ و روابط ۱ و ۲ نشان دهنده واکنش انجام بر روی دیواره نانولوله می باشد. در این مطالعه، برهمکنش های PCB و دیواره نانولوله در ۶ مرحله و در دمای اتاق مدل سازی شده است. طی دو مرحله آغازین گونه جذب شونده به سطح نانولوله نزدیک می شود. دو مرحله بعد شامل جذب و انجام واکنش می باشد که همان مرحله گذار است و دو مرحله آخر شامل جدا شدن محصول از سطح نانولوله است.



برای بررسی برهمکنش های بین آلاینده و نانولوله از میدان (Modified neglect of diatomic overlap= MNDO) و روش نیمه تجربی استفاده گردید. هدف این مطالعه بررسی انرژی ساختار، انرژی کل و مشخصات ترمودینامیکی برهمکنش های مذکور است. لازم به توضیح است که بهینه سازی هندسی برهمکنش ها با استفاده از روش تابع چگالی انجام شد.



تصویر شماره ۳: مدل گوی و فنر برهمکنش مولکول C_{60} و تری کلروبنزن بر دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴)

یافته ها:

شونده رخ می دهد. همچنان که در جداول شماره ۱ و ۲ ملاحظه می شود، انرژی هایی شامل انرژی آزاد گیبس (G_{ele})، انرژی الکتریکی (E_{ele})، انرژی همبستگی (E_{bin})، انرژی هسته ای (E_{nuc}) و گرمای تشکیل (H) طی فرآیند مدل سازی محاسبه و برای آنالیزهای ترمودینامیکی بعدی به کار گرفته می شوند. لازم به ذکر است که انرژی کل (E_{total}) همانگونه که از اسمش پیدا است، برآیندی از کلیه پارامترهای محاسبه شده است که می تواند در یک شمای کلی تر برای تحلیل چگونگی انجام و پیشرفت واکنش مورد استفاده واقع شود.

همچنان که در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است، در ابتدا PCB-153 پس از جذب بر دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴) به حد واسطه C_{60} و تری کلروبنزن تبدیل می شود که پارامترهای به دست آمده از شبیه سازی این برهمکنش در جدول شماره ۱ منعکس شده است.

نتایج به دست آمده توسط روش نیم تجربی MNDO مورد محاسبه قرار گرفته است. مرحله سوم و چهارم حالت گذار این برهمکنش ها می باشد که طی آن تبادل الکترونی ما بین گونه های جاذب و جذب

جدول شماره ۱: پارامترهای ترمودینامیکی برهمکنش PCB-153 با دیواره نانولوله (۰، ۱۴) و تبدیل به C_{60} و تری کلروبنزن

مرحله	E_{total} (mJ.mol^{-1})	G_{ele} (mJ.mol^{-1})	E_{ele} (v)	Dipole moment (D)	RMS ($\text{kcal.mol}^{-1}.\text{Å}^{-1}$)	E_{bin} (mJ.mol^{-1})	H (mJ.mol^{-1})	E_{nuc} (mJ.mol^{-1})
۱	۱۲۲۶۸/۵۸	-۴۶۳۱۹/۴۶	۴۸۰۰۶۹/۰۷	۸۹۷۰	۷۷۵۵	۱۴۲۵۲/۴۳	۱۴۳۶۳/۱۳	۵۸۵۸۸/۰۴
۲	۱۴۲۴۵/۷۶	-۴۶۸۶۵/۵۸	۴۸۵۷۲۹/۱۷	۷۳۵۸	۷۷۴۴	۱۶۲۲۹/۶۰	۱۶۳۴۰/۳۰	۶۱۱۱۱/۳۴
۳	۱۴۲۴۵/۷۶	-۴۶۸۶۵/۵۸	۲۴۲۸۶۴/۵۸	۷۳۵۸	۷۷۴۴	۱۶۲۲۹/۶۲	۱۶۳۴۰/۳۲	۶۱۱۱۱/۳۴
۴	۱۲۸۵۳/۲۵	-۴۷۹۹۸/۳۲	۲۴۸۷۳۴/۶۷	۸۱۵۵	۸۲۰۴	۱۴۸۳۷/۱۰	۱۴۹۴۶/۸۰	۶۰۸۵۰/۵۷
۵	۱۳۴۴۵/۳۰	-۴۴۹۰۷/۸۸	۴۶۵۴۳۹/۰۴	۸۰۴۹	۷۱۵۸	۱۵۴۳۱/۴۶	۱۵۵۴۲/۶۰	۵۸۳۵۳/۱۹
۶	۱۲۹۷۲/۷۴	-۴۴۲۴۰/۶۳	۴۵۸۵۲۳/۳۸	۸۲۱۵	۷۲۱۴	۱۴۹۵۸/۶۳	۱۵۰۶۹/۷۷	۵۷۲۱۳/۱۰

با گذر زمان و پیشرفت واکنش، مولکول های حد واسط تولید شده در اطراف نانولوله کربن افزایش یافته که احتمال برهمکنش آن با نانولوله های کربن را شدت می بخشد. همان طور که در تصویر شماره ۳ قابل ملاحظه است، احتمال دوم برهمکن، مواجهه ی حلقه های بی فنیل (مولکول حد واسط) ناشی از شکست PCB-153 به وسیله دیواره نانولوله زیگزاگ (۱۴، ۰) در مرحله اول است. نتایج به دست آمده از شبیه سازی برهمکنش مذکور در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

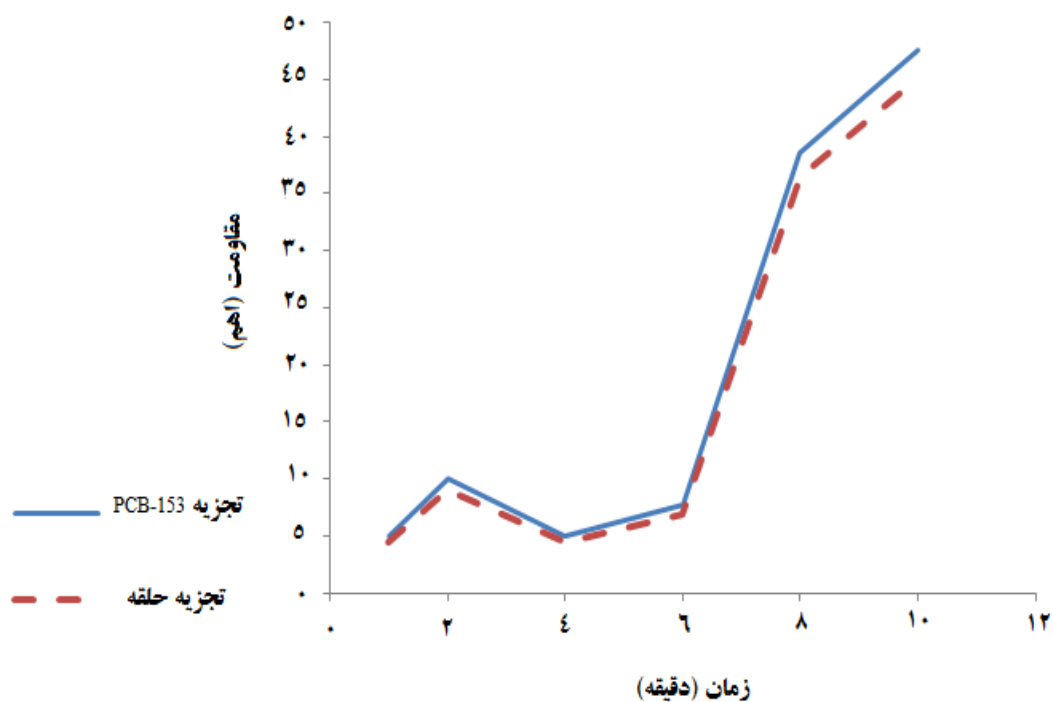
جدول شماره ۲: پارامترهای ترمودینامیکی برهمکنش ۱و۲-تری کلروبنزن با دیواره نانولوله (۱۴، ۰) و تبدیل به ۱و۲-دی کلروپروپان و ۱-کلروپروپان

مرحله	E_{total} (mJ.mol ⁻¹)	G_{ele} (mJ.mol ⁻¹)	E_{ele} (v)	Dipole moment (D)	RMS (kcal.mol ⁻¹ .°A ⁻¹)	E_{bin} (mJ.mol ⁻¹)	H (mJ.mol ⁻¹)	E_{nuc} (mJ.mol ⁻¹)
۱	۱۱۳۱۸/۲۹	-۴۱۷۶۷/۲۲	۴۳۲۸۸۸/۲۲	۷۵۵۰	۷۴۱۶	۱۳۱۲۸/۳۶	۱۳۲۳۴/۱۷	۵۳۰۸۵/۵۱
۲	۱۲۲۸۲/۸۸	-۴۱۸۲۷/۵۸	۴۳۳۵۱۳/۸۰	۶۷۶۸	۷۳۹۳	۱۴۰۹۲/۹۰	۱۴۱۹۸/۷۱	۵۴۱۱۰/۴۱
۳	۱۲۶۱۴/۱۹	-۴۲۰۷۳/۷۷	۲۱۸۰۳۲/۷۱	۶۷۳۶	۷۶۲۸	۱۴۴۲۴/۲۶	۱۴۵۳۰/۰۷	۵۴۶۸۷/۹۶
۴	۱۱۹۲۳/۹۵	-۴۲۸۳۳/۵۴	۲۲۱۹۶۹/۹۵	۷۴۹۹	۷۶۵۸	۱۳۷۴۰/۹۴	۱۳۸۴۸/۰۶	۵۴۷۵۷/۴۹
۵	۱۱۷۶۰/۸۴	-۴۲۴۸۰/۰۱	۴۴۰۲۷۵/۷۹	۷۶۵۹	۷۵۰۲	۱۳۵۷۷/۸۳	۱۳۶۸۴/۹۶	۵۴۲۴۰/۸۵
۶	۱۱۳۳۲/۹۹	-۴۱۸۷۱/۳۳	۴۳۳۹۶۷/۲۷	۷۸۱۷	۷۱۲۳	۱۳۱۴۹/۹۷	۱۳۲۵۷/۱۰	۵۳۲۰۴/۳۲

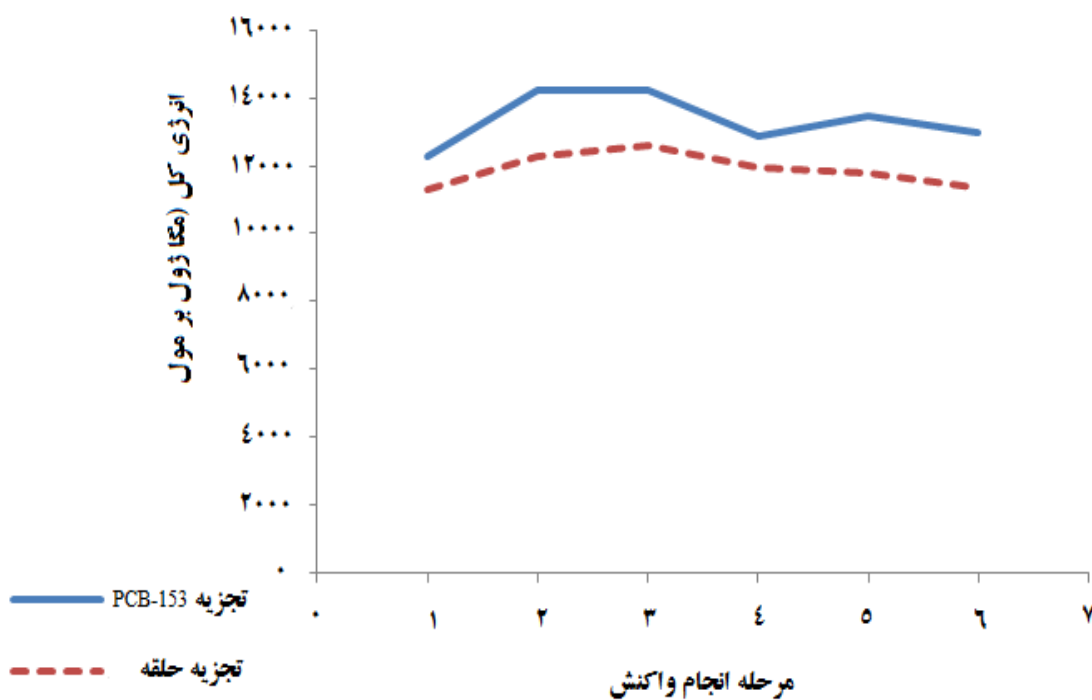
$$R = \frac{E_{elec} \cdot t}{n \cdot F} \quad (3)$$

در رابطه فوق R مقاومت الکتریکی بر حسب اهم است. E_{ele} انرژی الکتریکی بر حسب ولت می باشد که در جدول نتایج ثبت شده است. همچنین t زمان بر حسب دقیقه، n تعداد الکترون مبادله شده و F ثابت فاراد می باشد.

نمودارهای زیر تغییرات انرژی کل و مقاومت الکتریکی را طی برهمکنش های شبیه سازی شده منعکس می کنند. به منظور سهولت مقایسه، نمودارهای هر دو سطح برهمکنش در یک شکل نشان داده شده است. به منظور توصیف بیشتر خواص الکتریکی برهمکنش ها، مقدار مقاومت الکتریکی برای هر مرحله با استفاده از رابطه شماره ۳ محاسبه می شود.



نمودار شماره ۱: نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی جذب PCB-153 و حد واسط تولید شده بر روی دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴) با زمان



نمودار شماره ۲: نمودار تغییرات انرژی کل (mJ.mol^{-1}) برای جذب PCB-153 و حد واسط تولید شده بر روی دیواره نانولوله کربن (۰، ۱۴)

جدول زیر تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی را
 طی انجام برهمکنش نشان می دهد. داده های جدول
 شماره ۳ ابزار اصلی در تحلیل کیفیت انجام برهمکنش
 می باشد.

جدول شماره ۳: پارامترهای ترمودینامیکی برهمکنش های PCB-153 و حد واسط تولید شده آن با نانولوله کربنی
 (۱۴، ۰)

واکنش ها	ΔG_{elec} mJ.mol ⁻¹	ΔH_{elec} mJ.mol ⁻¹	ΔS_{elec} mJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹	lnK
PCB-153 به او۲و۴- تری کلروبنزن	-۱۱۳۲/۷۵	-۱۳۹۳/۵۱	-۰/۸۷۵۰۴	۴۵۷۲۰۱/۸۸
او۲و۴- تری کلروبنزن به او۲- دی کلرو پروپان و ا- کلرو پروپان	-۱۰۰۵/۹۶	-۳۵۰/۶۴	۲/۲	۴۰۶۰۲۷/۴۰

بحث:

می گردد. این تغییرات قابل ملاحظه در رسانایی نانولوله
 می تواند با ایجاد نویزهای الکتروشیمیایی به شناسایی
 کمی و کیفی آلاینده بیانجامد.

روند تغییرات ممان دوقطبی (Dipole moments)
 در جداول شماره ۱ و ۲ نشان دهنده برهم خوردن توازن
 الکتریکی و تقارن ساختاری نانولوله کربن بوده که با
 نزدیک شدن آلاینده و تبدیل آن به محصولات، در
 حالت گذار به ماکزیم مقدار خود رسیده است. این روند
 حاکی از آن است که جذب آلاینده بر روی نانولوله
 صورت گرفته و باعث تغییر در ساختار آن گشته است؛ چرا
 که افزایش ممان های دوقطبی حاکی از انجام برهمکنش
 بین مولکول جاذب و جذب شونده است (۱۹).

نمودار شماره ۱ تغییرات مقاومت الکتریکی را
 برای هر دو مرحله تجزیه آلاینده نشان می دهد. این نمودار
 حاکی از کاهش مقاومت الکتریکی در مرحله گذار برای
 هر دو مرحله ی واکنش است. روند تغییرات تأییدی بر
 این گفته است که نانولوله مورد بررسی حساسیت قابل
 توجهی به آلاینده داشته و جذب شیمیایی PCB بر روی
 آن می تواند باعث تغییرات قابل توجهی در ویژگی های
 الکتریکی نانولوله گردد. این تغییرات می تواند کلید
 ساخت نانوحسگرهای مربوطه قلمداد شود (۱۹، ۱).

طی شبیه سازی انجام شده، جذب PCB-153 و
 حد واسط تولید شده از آن بر روی نانولوله زیگزاگ
 (۱۴، ۰) در ۶ مرحله مورد بررسی قرار گرفت. همچنان
 که در جداول شماره ۱ و ۲ دیده می شود، مقادیر انرژی
 آزاد گیبس (G_{ele}) در همه برهمکنش ها منفی می باشد
 که دلیلی بر خودبخودی بودن واکنش ها است. علاوه بر
 این طی مراحل گذار (مراحل ۳ و ۴) این پارامتر یک
 کاهش ناگهانی را نشان می دهد که حاکی از پیشرفت رو
 به جلو واکنش های مورد مطالعه می باشد.

در تحقیقات انجام شده توسط مهدویان مواجهه
 PCB با نانولوله های کربنی با تغییر ناگهانی در رسانایی
 نانولوله طی فرآیند انتقالات الکترونی همراه بود. در
 چنین برهمکنش هایی گونه جاذب غالباً به صورت
 الکترون دهنده و نانولوله در نقش الکترون گیرنده عمل
 می کنند (۱۹، ۱). در جداول فوق هدایت الکتریکی
 (E_{ele}) نانولوله در برهمکنش با آلاینده دچار تغییر می
 شود. به طوری که هنگام نزدیک شدن PCB به نانولوله
 در حال افزایش است. در حالت گذار به دلیل انتقال
 الکترون از آلاینده به نانولوله این پارامتر به حداقل مقدار
 خود می رسد و سپس با تشکیل و دور شدن محصول از
 نانولوله به مقدار قبل از حالت گذار باز

نتیجه گیری:

در مدل سازی مولکولی انجام شده ساختار کلیه ترکیبات شرکت کننده در فرآیند شبیه سازی، توسط روش DFT با استفاده از متد B3LYP/6-31G بهینه گردید. سپس با استفاده از روش نیم تجربی MNDO انرژی های حاصل از برهمکنش آلاینده با دیواره جاذب در ۶ مرحله محاسبه شد.

پارامترهای ترمودینامیک به دست آمده از برهمکنش مذکور حاکی از آن است که واکنش جذب شیمیایی PCB-153 و حذف آن با استفاده از نانولوله کربنی (۰، ۱۴) به طور خودبخودی انجام پذیر است و این نانولوله زیگزاک می تواند ابزار مناسبی جهت ردیابی و تجزیه ی آلاینده مذکور باشد.

تشکر و قدردانی:

این مقاله حاصل نتایج پایان نامه شماره ۱۹۶۸ مصوب معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد می باشد. نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از کلیه افرادی که در اجرای این طرح همکاری و مساعدت داشتند، ابراز می دارند.

انرژی بستگی (E_{bin}) و گرمای تشکیل (H) تغییرات

مشابهی را نشان می دهند. در هر دو سطح تجزیه، این دو پارامتر با شروع واکنش رو به فزونی گذاشته و در حالت گذار دچار کاهش ناگهانی می گردند. نمودار شماره ۲ انرژی کل محاسبه شده آن ها است که نشان می دهد، برهمکنش های بررسی شده در این مطالعه به سوی تولید محصول، نیازمند صرف انرژی نبوده و واکنش مورد بررسی انرژی زا و البته انجام پذیر است.

همچنان که جدول شماره ۳ نشان می دهد که تجزیه PCB-153 و تبدیل آن به محصول حد واسط از آن جهت که مقدار هر سه پارامتر آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس منفی است؛ لذا واکنش خودبخودی است، اما چون در چنین شرایطی گرمایی نقش مهمی دارد، می توان چنین نتیجه گرفت که انجام واکنش در حضور مقدار کمی حرارت به نحوه مساعدتری انجام خواهد پذیرفت. در مورد انجام پذیری مرحله دوم تجزیه طبق جدول زیر این واکنش خودبخودی بوده و به هیچ گونه منبع انرژی حرارتی برای کمک رسانی به انجام واکنش نیاز نبوده بلکه همه پارامترها به نفع پیشرفت واکنش در جهت تبدیل به محصولاتی با خطر زیست محیطی کمتر است.

منابع:

1. Mahdavian L. Thermodynamics Study of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) passing through SWNT and their removal from environment. J Phys Theor Chem. 2006; 7(1): 1-6.
2. Erickson MD, Kaley II RG. Applications of polychlorinated biphenyls. Environ Sci Pollut Res. 2011; 18(2): 135-51.
3. Robertson LW, Hansen LG. PCBs: Recent advances in environmental toxicology and health effects. USA: University Press of Kentucky; 2015.
4. Gioia R, Dachs J, Nizzetto L, Lohmann R, Jones KC, editors. Atmospheric transport, cycling and dynamics of Polychlorinated Biphenils (PCBs) from source regions to remote oceanic areas. ACS Symp Ser; 2013.
5. Lin C-H, Lin P-H. Induction of ROS formation, poly (ADP-ribose) polymerase-1 activation, and cell death by PCB126 and PCB153 in human T47D and MDA-MB-231 breast cancer cells. Chem Biol Interact. 2006; 162(2): 181-94.
6. Li Y, Millikan RC, Bell DA, Cui L, Chiu-Kit JT, Newman B, et al. Polychlorinated biphenyls, cytochrome P450 1A1 (CYP1A1) polymorphisms, and breast cancer risk among African

- American women and white women in North Carolina: a population-based case-control study. *Breast Cancer Res.* 2004; 7(1): 1.
7. Caudle WM, Richardson JR, Delea KC, Guillot TS, Wang M, Pennell KD, et al. Polychlorinated biphenyl-induced reduction of dopamine transporter expression as a precursor to Parkinson's disease-associated dopamine toxicity. *Toxicol Sci.* 2006; 92(2): 490-9.
 8. Steenland K, Hein MJ, Cassinelli RT, Prince MM, Nilsen NB, Whelan EA, et al. Polychlorinated biphenyls and neurodegenerative disease mortality in an occupational cohort. *Epidemiology.* 2006; 17(1): 8-13.
 9. Poole Jr CP, Owens FJ. *Introduction to nanotechnology: USA*: John Wiley & Sons; 2003.
 10. Wiesner MR, Bottero J-Y. *Environmental nanotechnology. Applications and Impacts of Nanomaterials.* USA: McGraw Hill Professional; 2007: 395-517.
 11. Tratnyek PG, Johnson RL. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano today.* 2006 May 31; 1(2): 44-8.
 12. Peng X, Li Y, Luan Z, Di Z, Wang H, Tian B, Jia Z. Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chem Phys Lett.* 2003 Jul 17; 376(1): 154-8.
 13. Long RQ, Yang RT. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. *J Am Chem Soc.* 2001; 123(9): 2058-9.
 14. Feng X. *Application of single walled carbon nanotubes in environmental engineering: adsorption and desorption of environmentally relevant species studied by infrared spectroscopy and temperature programmed desorption [Dissertation].* USA: University of Pittsburgh; 2008.
 15. Dykstra C, Frenking G, Kim K, Scuseria G, editors. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The first forty years.* Elsevier; 2011 Oct 13.
 16. Strathmann J, Schwarz M, Tharappel JC, Glauert HP, Spear BT, Robertson LW, Appel KE, Buchmann A. PCB 153, a Non-dioxin-like Tumor Promoter, Selects for β -Catenin (Catnb)-Mutated Mouse Liver Tumors. *Toxicol Sci.* 2006 Jun 16; 93(1): 34-40.
 17. Hauck R, Hegemann W. Anaerobic degradation of 1, 2-dichloropropane in batch and continuous culture. *Water Sci Technol.* 2000; 41(12): 7-13.
 18. Schlötelburg C, Von Wintzingerode C, Hauck R, Von Wintzingerode F, Hegemann W, Göbel UB. Microbial structure of an anaerobic bioreactor population that continuously dechlorinates 1, 2-dichloropropane. *FEMS Microbiol Ecol.* 2002; 39(3): 229-37.
 19. Mahdavian L. Investigation of polychlorinated biphenyls (PCBs) removal by signal walled carbon nanotubes: Studies. *J Theor Comput Chem.* 2011; 10(05): 651-7.

Investigation of PCB removal by single walled carbon nanotube (0, 14)

Khodabakhshi A^{1*}, Kazemi Babaheidari A², Mousavi SE³

¹Environment Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran; ²Chemistry Dept., Islamic Azad University Shahrekord Branch, Shahrekord, I.R. Iran; ³Student, Environment Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran.

Received: 1/Jul/2015 Accepted: 22/Jan/2017

Background and aims: High heat capacity and low reactivity of polychlorinated biphenyls have caused to remain their herbs in the environment from a few decades. Accumulation of these pollutants in animal tissues leads to genetic mutations and exposure to them will accelerate the trend of getting these chronic diseases. During the recent years, removal of PCBs from natural ecosystems has been considered as one of the environmental challenges. The aim of this theoretical study was to investigate the ability of the special kind of carbon nanotubes for removal and identification of the hazardous type of PCBs.

Methods: The current study investigates PCB-153 removal by using computational nanotechnology. So, this theoretical study by using semi-empirical MNDO, analysis and absorption of PCB-153 in interactions with the wall of carbon nanotubes single-walled zigzag (0, 14) during two 6-step process has similarized and computed. The first six stages included decomposition of pollutants in middle level (Trichlorobenzene 1,2,4), and the second six stages contained calculations related to middle defeat in final products (1,2-chloropropane and 1-chloropropane).

Results: During the two studied interactions, the total energy, Gibbs free energy, dependence of energy and enthalpy show a considerable decrease in the transition phase. Moreover, parameters of nuclear energy and bipolar disorder in the transition phase shows a significant increase in their amounts. Also, the conductivity of nanotubes in absorption time and decomposition of pollutants and the amount of intermediate increases considerable.

Conclusion: The thermodynamic parameters obtained from the interaction shows that the chemical absorption reaction of PCB-153 and its removal using the examined carbon nanotube can be done spontaneously, and this zigzag nanotube may be a suitable tool for detection and analysis for the pollutant of PCB-153.

Keywords: Single walled carbon nanotube, Polychlorinated biphenyl, MNDO method, Density function theory.

Cite this article as: Khodabakhshi A, Kazemi Babaheidari A, Mousavi SE. Investigation of PCB removal by single walled carbon nanotube (0, 14). J Shahrekord Univ Med Sci. 2017; 19(5): 60-70.

***Corresponding author:**

Environment Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran. Tel: 00989133832717, E-mail: khodabakhshi16@gmail.com